

Erzeugung dünner Funktionsschichten mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung

S. Dahle, C. Kunz, M. Sonnenberg, W. Maus-Friedrichs

Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien, Technische Universität Clausthal

s.dahle@pe.tu-clausthal.de

A. Weber

Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Technische Universität Clausthal

Abstract

Die Anwendung von Plasmen zur Beschichtung von Oberflächen bietet großes Potential, bestehende Prozesse zu vereinfachen und neuartige Funktionsoberflächen zu erzeugen. Durch die Verwendung von Plasmen können einfachere, kostensparende und besser handhabbare Arbeitsgase als in der klassischen chemischen Gasphasenabscheidung verwendet werden. Gleichzeitig steigert die Anwendung von Plasmen die Reaktions- und somit die Prozessgeschwindigkeit oftmals erheblich, und bietet die Möglichkeit, neue und vereinfachte Wege der Oberflächenbehandlung zu erschließen.

Der Vortrag gibt einen kurzen Einblick in die Möglichkeiten der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung metallischer, anorganischer und organischer Schichten. Anhand aktueller Ergebnisse und Projekte aus dem Bereich des Clausthaler Zentrums für Materialtechnik werden dabei typische Schwierigkeiten und Lösungsstrategien für die technische Umsetzung präsentiert.

1 Einleitung

Die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (*engl. plasma-enhanced chemical vapour deposition, PECVD*) ist eine Methode zur Schichtabscheidung, bei welcher ein gasförmiger Ausgangsstoff (Präkursor) durch die Anregung als Plasma zur Abscheidung auf eine Oberfläche gebracht wird. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, kompakte Schichten von hoher Reinheit mit großen Wachstumsraten auf beliebigen

ge Substrate aufbringen zu können. Somit bieten sich etliche Vorteile gegenüber konkurrierenden Verfahren wie der Atomlagenabscheidung (*engl. atomic layer deposition, ALD*) [1].

Aktuell werden bereits in vielen Bereichen PECVD-Schichten eingesetzt. Allen voran werden in der Halbleiterindustrie viele Produkte mithilfe dieser Technik hergestellt, u.a. die integrierten Schaltkreise für WLAN-Geräte und Speicher-Anwendungen (RAM, HDD) [2], aber zum Teil auch die aktiven Schichten von Solarzellen [3]. Weitere Anwendungsbeispiele finden sich in Passivierungs- und Antireflex-Schichten u.a. zur Steigerung der Effizienz und Lebensdauer von Solarzellen [4] oder in abriebbeständigen diamantartigen Schichten (*engl. diamond-like carbon, DLC*) beispielsweise auf Werkzeugen für die Metallumformung und Metallbearbeitung oder auf Gewindeformern [5]

2 Plasmen

Die Schichtabscheidung erfolgt aus nichtthermischen Plasmen (*engl. nonthermal plasma, NTP*), d.h. aus Plasmen die sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden [6]. Während die Elektronen Energien von bis zu 13 eV entsprechend einer Temperatur von bis zu 10^5 K innehaben, weisen die Ionen nur Energien von unter 100 meV auf, die Gastemperatur steigt häufig um nicht mehr als 10 K [7,8]. In einigen Fällen, z.B. bei der Abscheidung superharten Schichten kann es allerdings sinnvoll sein, gezielt höhere Gastemperaturen anzusteuern [8].

Die Anregung der Plasma-Entladung geschieht üblicherweise mittels elektrischer oder elektro-magnetischer Wechselfelder.

Am häufigsten werden Hochspannungswechselfelder im Radiofrequenz-Bereich (RF-Plasmen) verwendet, insbesondere unter Benutzung des weltweit ausgewiesenen ISM-Bands bei 13,56 MHz. Die Energie kann induktiv (*engl. inductively coupled plasma, ICP-Plasma*, vgl. [9]) oder kapazitiv (*engl. capacitively coupled plasma, CCP-Plasma*, vgl. [10]) eingekoppelt werden. Bei Anwesenheit eines statischen Magnetfelds bilden sich zusätzlich niederfrequente magnetische Wellen im Plasma aus, dieser Entladungstyp wird Helikon-Plasma genannt [11]. Die Anwendung erfolgt bei Niederdruck oder erhöhten Substrattemperaturen (vgl. [12]).

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Frequenzen im Mikrowellenbereich (MW-Plasma), beispielsweise unter Benutzung des weltweit ausgewiesenen ISM-Bands bei 2,45 GHz. Diese Plasmen werden häufig in Kombination mit einem

weiteren, statischen Magnetfeld eingesetzt, sodass der Zyklotronresonanzeffekt für die Energieeinkopplung genutzt werden kann (*engl. electron cyclotron resonance*, ECR-Plasmen). Diese Plasmen werden in der Regel ebenfalls bei Niederdruck betrieben [13].

Bei kleinen Frequenzen oder bei Gleichspannung (*engl. direct current*, DC-Plasma) lassen sich Glüh- und Corona-Entladungen zünden. Dies geschieht in der Regel bei Niederdruck, ist aber auch bei Atmosphärendruck möglich [14]. Anders als bei hochfrequenter Anregung können die Ionen hierbei zumindest teilweise der angelegten Hochspannung folgen.

Werden die Hochspannungselektroden durch ein Dielektrikum isoliert, wird ein direkter elektrischer Durchbruch verhindert, sodass sich eine stabile Entladung (*engl. dielectric barrier discharge*, DBD-Plasma) zünden lässt. Dieser Entladungstyp lässt sich sowohl im Niederdruck-, als auch im Atmosphärendruckbereich verwenden. [8]

Das Plasma kann hierbei entweder unmittelbar vor der zu beschichtenden Oberfläche erzeugt (direktes Plasma) oder in einem separaten Reaktor gezündet und im Gasstrom auf die Oberfläche transportiert werden (Remote-Plasma). Der zweite Fall wird in der Literatur häufig auch als „Plasma-Jet“ bezeichnet [15].

3 Auswahl der Präkursoren

Der Transport der Präkursoren zur Oberfläche, auf welcher die Schicht gewachsen werden soll, geschieht im Gasstrom. Dazu ist es erforderlich, dass das Ausgangsmaterial entweder dank eines ausreichend großen Dampfdruckes bei ggf. erhöhten Temperaturen zumindest zum Teil gasförmig vorliegt oder als Flüssigkeit in einen Gasstrom eingedüst werden kann.

Die Abscheidung organischer Schichten mittels PECVD geschieht in der Form einer Plasma-Polymerisation [16]. Als Präkursoren kommen daher normalerweise Monomere oder Oligomere des abzuscheidenden Materials zum Einsatz. Für die Abscheidung von Polyethylen (PE) werden beispielsweise Methan (CH_4) [17] oder Ethylen (C_2H_4) verwendet [18]. Polytetrafluorethylen (PTFE) hingegen kann unter anderem aus Octafluorocyclobutan (C_4F_8) abgeschieden werden [19].

Die Kriterien zur Auswahl geeigneter Präkursoren unterscheiden sich bei der PECVD anorganischer Schichten nicht von denen bei der klassischen chemischen Gasphasenabscheidung (CVD), wobei durch die höhere Anregungsenergie und die plasma-chemischen Prozesse eine größere Anzahl von Substanzen geeignet ist.

Die einfachsten Präkursoren zur Abscheidung von Metallen und Halbmetallen sowie Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel sind Hydride. So wird beispielsweise Monosilan (SiH_4) eingesetzt, um Siliziumschichten abzuscheiden [20]. Durch eine Mischung mit Edelgasen oder Wasserstoff können die Parameter und Prozesse während der Abscheidung gezielt beeinflusst und zudem die Handhabung der Gase vereinfacht werden [21,22].

Weitere häufig als Präkursoren für die PECVD eingesetzte Substanzen sind einfache Chloride wie TiCl_4 für die Abscheidung von Titan [23] und flüssige, komplexe Metallorganische Verbindungen wie z.B. Titanisopropoxid ($\text{Ti}\{\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_2\}_4$) [24].

Bei der Abscheidung von Verbindungen und Legierungen müssen alle Bestandteile im geeigneten Verhältnis durch Präkursoren zur Verfügung gestellt werden. Die Abscheidung von Aluminiumoxid (Al_2O_3) kann beispielsweise aus der Kombination von Aluminiumchlorid (AlCl_3) oder Trimethylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, TMA) als Aluminiumspender mit molekularem Sauerstoff oder Kohlendioxid als Oxidationsmittel erfolgen [25]. Als weiteres Beispiel soll die Abscheidung von Siliziumnitrid dienen, die unter anderem aus Gasmischungen von Silan und Ammoniak durchgeführt werden kann [26].

4 Fallbeispiel 1: Plasmapolymerisation von Thiophen

Die Plasmapolymerisation von Thiophen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) ist ein gutes Beispiel für die Abscheidung organischer Schichten mittels PECVD. Bei 8 hPa Gasdruck scheidet sich in einer DBD ein geschlossener, mechanisch stabiler Film ab.

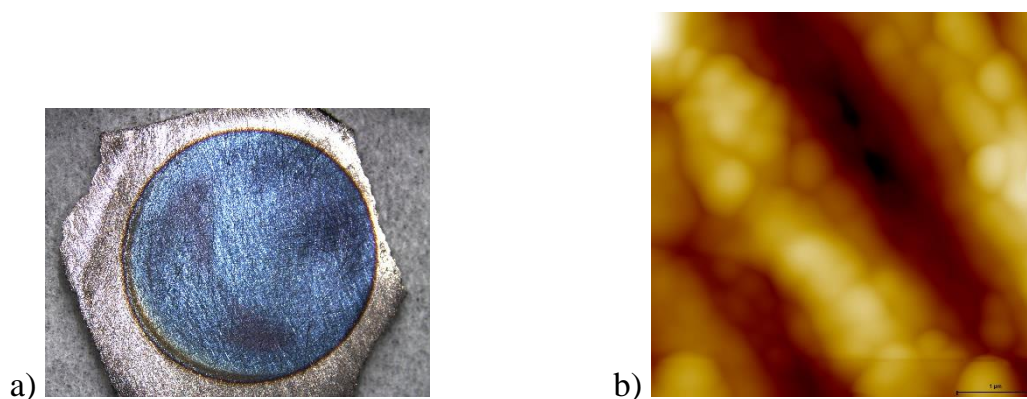


Abb. 1: Thiophen-Plasmapolymer auf Titansubstrat: a) Lichtmikroskopische Abbildung, Durchmesser des beschichteten Bereichs ca. 8 mm, b) Rasterkraftmikroskopische Darstellung, Bildausschnitt $5 \times 5 \mu\text{m}$

Abb. 1 zeigt eine lichtmikroskopische (a) und eine rasterkraftmikroskopische Abbildung (b) einer solchen Schicht. Das Plasmapolymer ist im Mittel an ca. jeder vierten Repetiereinheit quervernetzt. Die Schichten weisen jedoch im nanoskaligen Bereich große Rauigkeiten auf. Weitere Details finden sich bei Marschewski et al. [27].

5 Fallbeispiel 2: Abscheidung von Siliziumdioxid

Die PEVD-Abscheidung von Siliziumdioxid aus rein gasförmigen Präkursoren, d.h. Monosilan (SiH_4) oder Disilan (Si_2H_6) geschieht unter Verwendung von Stickoxiden oder Kohlenstoffdioxid als Sauerstoffspender. Eine Verwendung von molekularem Sauerstoff oder Wasser ist nicht möglich, da bei Kontakt dieser Gase mit SiH_4 bereits spontan Siliziumdioxid ausfällt. Alternativ kann ein komplexerer metallorganischer Präkursor wie z.B. HMDSO oder TEOS verwendet werden, welche allerdings sämtlich flüssig vorliegen und daher den Abscheidungsprozess unnötig verkomplizieren. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Sequenzierung in die zwei Prozessschritte (1) Abscheidung einer Silizium- oder Siliziumnitrid-Primärschicht und (2) Umwandlung der Primärschicht in Siliziumdioxid mittels Sauerstoff- oder Luftplasma [28,29].

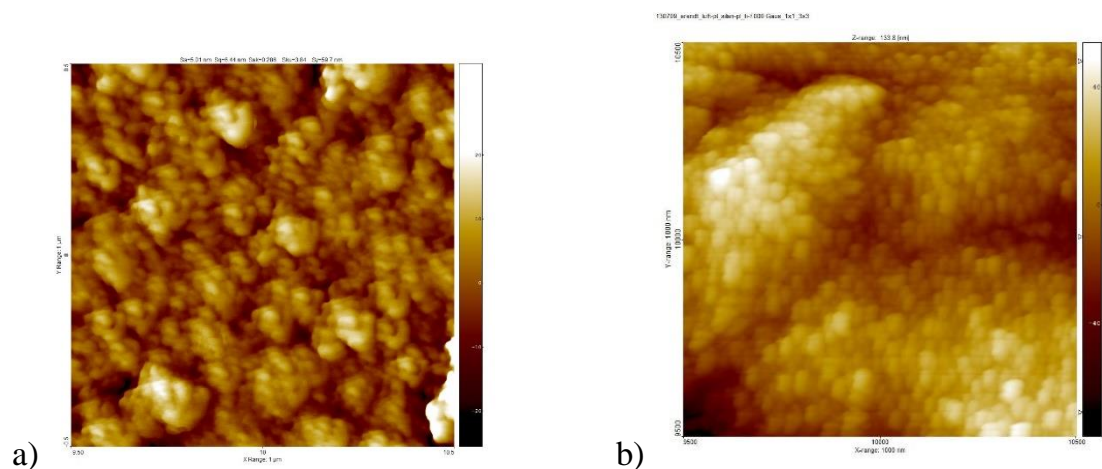


Abb. 2: Rasterkraftmikroskopische Darstellung von SiO_2 -PECVD-Schichten auf a) einem $\text{TiO}_2(110)$ -Einkristall und b) einer Titanfolie

Auch bei diesen Abscheidungen kommt es z.T. zu einer erheblichen Partikelbildung, wie in Abb. 2 deutlich zu erkennen ist. Einige Erfolge zur Verminderung dieser Partikelstruktur der abgeschiedenen Schichten wurden über eine Pulsung mit Anregungs- und Pausenzeiten im Submillisekundenbereich erzielt [30].

Eine mögliche Erklärung kann sein, dass so die Bildung kritischen Keimgrößen im Plasma vermieden wird. Aktuelle Ergebnisse weisen jedoch auf einen reziproken Zusammenhang zwischen der Anregungsfrequenz des Plasmas und dem Durchmesser der Partikel in der abgeschiedenen Schicht hin. Eine genaue Aufklärung der zugrundeliegenden Prozesse hierbei steht noch aus.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung des Projektes (WE 2331/18-1 und MA 1893/23-1).

Literatur

- [1] Unger, E.: Die Erzeugung dünner Schichten. Das PECVD-Verfahren: Gasphasenabscheidung in einem Plasma. Chemie in unserer Zeit 25 (1991) 3, S. 148–158.
- [2] Plasma-Therm, 10050, 16th St. North, Saint Petersburg, FL 33716, USA, <http://www.plasmatherm.com/wireless.html>.
- [3] TRUMPF GmbH & Co. KG (Holding), Johann-Maus-Straße 2, 71254 Ditzingen, Deutschland, <http://www.de.trumpf.com/de/produkte/elektronik/loesungen/branchenloesungen/photovoltaik.html>.
- [4] centrotherm photovoltaics AG, Johannes-Schmid-Straße 8, 89143 Blaubeuren, Deutschland, <http://www.centrotherm.de/technologien-loesungen/photovoltaik/produktionsequipment/cplasma-pecvd-anlage.html>
- [5] Surcoatec Deutschland GmbH, Willi-Bleicher-Str. 11, 52353 Düren, Deutschland, <http://surcoatec.com/de/pecvd-verfahren>
- [6] Becker, K. H.; Kogelschatz, U.; Schoenbach, K. H.; Barker, R. J.: Non-Equilibrium Air Plasmas at Atmospheric Pressure. 1. Aufl. CRC Press, 2004. – ISBN 978-0-7503-0962-2
- [7] Hippler, R.; Kersten, H.; Schmidt, M.; Schoenbach, K. H.: Low Temperature Plasmas: Fundamentals, Technologies and Techniques. 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – ISBN 978-3-527-40673-9
- [8] Kogelschatz, U.: Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. Plasma Chem. Plasma P. 23 (2003) 1, S. 1–46. doi: 10.1023/A:1022470901385

- [9] Okumura, T.: Inductively Coupled Plasma Sources and Applications. Physics Research International (2010) Artikel-ID 164249. doi: 10.1155/2010/164249
- [10] Sobolewski, M. A.; Langan J. G.; Felker, B.S.: Electrical optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition chamber cleaning plasmas. J. Vac. Sci. Technol. B. 16 (1997) 1, S. 173–182. doi: 10.1116/1.589774
- [11] Granier, A.; Nicolazo, F.; Vallée, C.; Goullet, A.; Turban, G.; Grolleau, B.: Diagnostics in O₂ helicon plasmas for SiO₂ deposition. Plasma Sources Sci. Technol. 6 (1997) 2, S. 147–156. doi:10.1088/0963-0252/6/2/008
- [12] Alayo, M. I.; Pereyra, I.; Scopel, W. L.; Fantini, M. C. A.: On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiO_xN_y films. Thin Solid Films 402 (2002) S. 154–161. doi: 10.1016/S0040-6090(01)01685-6
- [13] Fridman, A.: Plasma Chemistry. 1. Aufl. Cambridge University Press, 2008. – ISBN 978-1-139-47173-2.
- [14] Bell, M. S.; Teo, K. B. K.; Lacerda, R. G.; Milne, W. I.; Hash, D. B.; Meyyappan, M.: Carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Pure Appl. Chem. 78 (2006) 6, S. 1117–1125.
- [15] Förster, S.; Mohr, C.; Viöl, W.: Investigations of an atmospheric pressure plasma jet by optical emission spectroscopy. Surf. Coat. Technol. (2005) S. 827–830. doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.217
- [16] Williams, T.; Hayes, M. W.: Polymerization in a Glow Discharge. Nature 209 (1966) S. 769–773. doi: 10.1038/209769a0
- [17] Yasuda, H. K.: Plasma polymerization. 1. Aufl. Orlando, Florida: Academic Press, 1985. – ISBN 978-0-123-96091-7
- [18] Kobayashi, H.; Bell, A. T.; Shen, M.: Plasma Polymerization of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons. Macromolecules 7 (1974) 3, S. 277–283. doi: 10.1021/ma60039a005
- [19] Huang, C.; Wang, Y.-R.; Ma, W.-C.; Tsai, C.-Y.: Glow Characterization of Octafluorocyclobutane RF Plasmas. IEEE T. Plasma Sci. 42 (2014) 10, S. 2566–2567. doi: 10.1109/TPS.2014.2323405
- [20] Hamasaki, T.; Ueda, M.; Chayahara, A.; Hirose, M.; Osaka, Y.: High-rate deposition of amorphous hydrogenated silicon from a SiH₄ plasma. Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 6, S. 600–602.. doi: 10.1063/1.94841

- [21] Edelberg, E.; Bergh, S.; Naone, R.; Hall, M.; Aydil, E. S.: Luminescence from plasma deposited silicon films. J. Appl. Phys. 81 (1997) S. 2410. doi: 10.1063/1.364247
- [22] Knights, J. C.; Lujan, R. A.; Rosenblum, M. P.; Street, R. A.; Biegelsen, D. K.; Reimer, J. A.: Effects of inert gas dilution of silane on plasma-deposited a-Si:H films. Appl. Phys. Lett. 38 (1981) S. 331. doi: 10.1063/1.92359
- [23] Zhang, T.; Ha, H.-C.; Byun, J. S.; Gelatos, A.; Wu, F. C.: Method of titanium and titanium nitride layer deposition. US Patent 20030072884A1, 17.04.2003.
- [24] Puchalla, J.: Metallorganische Chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) ferroelektrischer Dünnschichten: Herstellung und Charakterisierung. Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek Verlag, 2007. – ISBN 3893364927
- [25] Kyrylov, O.: Abscheidung und Charakterisierung von PECVD-Aluminiumoxidschichten. Dissertation, RWTH Aachen, 2003.
- [26] Blech, M.; Laades, A.; Ronning, C.; Schröter, B.; Borschel, C.; Rzesanke, D.; Lawrenz, A.: Detailed study of PECVD silicon nitride and correlation of various characterization techniques. Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, S. 507-511. – ISBN 3-936338-25-6, doi: 10.4229/24thEUPVSEC2009-1CV.4.30
- [27] Marschewski, M.; Sonnenberg, M.; Meuthen, J.; Wegewitz, L.; Höfft, O.; Maus-Friedrichs, W.; Hübner, E.; Dahle S.: Plasma-polymerization of thiophene in a direct low-pressure DBD discharge. Eingereicht bei Plasma Processes and Polymers, 2015.
- [28] Dahle, S.; Wegewitz, L.; Qi, F.; Weber, A.; Maus-Friedrichs, W.: Silicon dioxide coating of titanium dioxide nanoparticles from dielectric barrier discharge in a gaseous mixture of silane and nitrogen. Plasma Chem. Plasma P. 33 (2013) 5, S. 839–853. doi: 10.1007/s11090-013-9472-6
- [29] Post, P.; Weber, A. P. ; Dahle, S.; Maus-Friedrichs, W.: Homogene Beschichtung von Aerosol-Nanopartikeln in einem kalten Plasma bei Atmosphärendruck. 1. Niedersächsisches Symposium Materialtechnik (NSM).

- [30] Boscher, N. D.; Choquet, P.; Duday, D.; Verdier, S.: Advantages of a Pulsed Electrical Excitation Mode on the Corrosion Performance of Organosilicon Thin Films Deposited on Aluminium Foil by Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge. Plasma Process. Polym. 7 (2010) 2, S. 163–171. doi: 10.1002/ppap.200900094

Autorenanschriften

Dr. rer. nat. Sebastian Dahle

Technische Universität Clausthal,

Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien

Leibnizstraße 4

38678 Clausthal-Zellerfeld

Telefon: 05323-722745

Telefax: 05323-723600

E-Mail: s.dahle@pe.tu-clausthal.de